





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-122611

(43) 公開日 平成6年(1994)5月6日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/00	J	7252-4C		
	K	7252-4C		
	W	7252-4C		
7/06		8615-4C		
7/48		9051-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平4-300477

(22) 出願日 平成4年(1992)10月12日

(71) 出願人 000147213

株式会社成和化成

大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号

(72) 発明者 吉岡 正人

大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成内

(72) 発明者 安達 敬

大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成内

(74) 代理人 弁理士 三輪 鐵雄

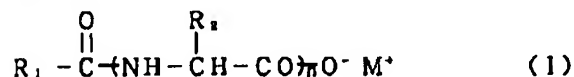
(54) 【発明の名称】 化粧品用配合剤

(57) 【要約】

【目的】 皮膚や粘膜への刺激が少なく穏やかに作用する界面活性性能を有し、毛髪の保護と損傷した毛髪の再生作用を有し、かつ皮膚に対して親和性を有し、皮膚に潤いを与え、皮膚を保護する化粧品用配合剤を提供する。

【構成】 米糠タンパク誘導ペプチドと高級脂肪酸とを縮合させて得られる一般式 (I) :

【化1】



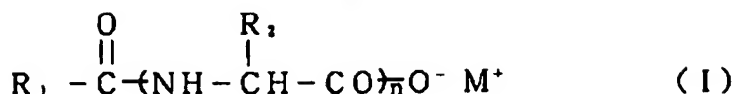
〔式中、R<sub>1</sub> は炭素8～20のアルキル基またはアルケニル基、R<sub>2</sub> は米糠タンパク誘導ペプチドを構成する種々のアミノ酸の側鎖、nは2～20、Mはアルカリ金属、アンモニウム、または有機アルカノールアミンのオニウムである〕で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩で化粧品用配合剤を構成する。

【特許請求の範囲】

\* 【化1】

【請求項1】 一般式 (I) :

\*



〔式中、R<sub>1</sub> は炭素数8～20のアルキル基、または炭素数8～20のアルケニル基であり、R<sub>2</sub> は米糠タンパク誘導ペプチドを構成する種々のアミノ酸の側鎖である。nは2～20であり、Mはナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、アンモニウム、またはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオールなどの有機アルカノールアミンのオニウムである〕で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩からなる化粧品用配合剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩からなる化粧品用配合剤に関する。

【0002】

【従来の技術】コラーゲンやケラチンなどの動物性のタンパク（蛋白）の加水分解物（ペプチド）が毛髪化粧品に有用であることは、たとえば特公昭55-38358号公報などにおいても報告されている。これは、それらの動物タンパクの加水分解物が毛髪や皮膚と同様の化学構造を有し、そのアミノ基やカルボキシル基によって、あるいは構成アミノ酸の側鎖の作用によって毛髪に吸着し、毛髪を保護、再生する作用を有することによるものであると考えられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記コラーゲン、ケラチンなどの動物タンパクは、生体である動物を出発原料とする関係上、その供給に限度があるため、上記コラーゲン、ケラチンなどの動物タンパク以外で、それに代えて使用できるタンパク源を見出しておかねばならない。

【0004】また、それら動物タンパクの加水分解物は、前述のように毛髪の保護、再生に有用であるが、動物タンパク以外のタンパクの誘導体においても、そのような動物タンパク加水分解物と同様の毛髪への有用性を持ち、しかも動物タンパクの加水分解物では持ち得ない特性を付与した新規化合物を開発することが必要である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、米糠タンパクを加水分解することによって得られる米糠タンパク誘導

ペプチドを高級脂肪酸でアシル化して、米糠タンパク誘導ペプチドの特性を生かしながら、米糠タンパク誘導ペプチドにはない界面活性能を付与し、毛髪化粧品や皮膚化粧品の配合剤として有用な新規化合物を提供したものである。

【0006】すなわち、本発明は、一般式 (I) :

【0007】

【化1】

【0008】〔式中、R<sub>1</sub> は炭素数8～20のアルキル基、または炭素数8～20のアルケニル基であり、R<sub>2</sub> は米糠タンパク誘導ペプチドを構成する種々のアミノ酸の側鎖である。nは2～20であり、Mはナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、アンモニウムまたはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオールなどの有機アルカノールアミンのオニウムである〕で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩からなる化粧品用配合剤に関する。

【0009】上記一般式 (I) において、その側鎖がR<sub>2</sub> で示されるアミノ酸としては、アラニン、グリシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、フェニルアラニン、チロシン、セリン、トレオニン、メチオニン、アルギニン、ヒスチジン、リシン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン酸、グルタミン、シスチン、トリプトファンなどがあげられる。そして、これらのアミノ酸の組成比の分析例を示すと表1のとおりである。

【0010】ただし、通常、タンパク質のアミノ酸分析にあたっては、アミノ酸分析を行う前に6N塩酸で試料の完全加水分解を行なうので、その完全加水分解によってアスパラギンとグルタミンのアミド結合は加水分解されてそれぞれアスパラギン酸とグルタミン酸になる。そのため、表1ではアスパラギンとグルタミンはそれぞれアスパラギン酸とグルタミン酸に加算されて表示されており、また、トリプトファンは加水分解によって分解し消失するため、定量することができず、したがって表1には表示されていない。そして、シスチンはアミノ基とカルボキシル基をそれぞれ2個ずつ有するので、表1において組成比を示すにあたってはハーフシスチンとして表示されている。

【0011】

〔表1〕

含有アミノ酸	モル%
アラニン	10.84
グリシン	8.42
バリン	7.82
ロイシン	9.16
イソロイシン	4.66
プロリン	7.08
フェニルアラニン	3.34
チロシン	1.77
セリン	4.63
トレオニン	4.16
メチオニン	0.85
アルギニン	1.85
ヒスチジン	3.48
リシン	3.94
アスパラギン酸	12.80
グルタミン酸	13.16
ハーフシスチン	0.43

【0012】このような一般式(1)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩は、ペプチド末端のアミノ基のアシル化に基づく優れた界面活性を有し、一般の界面活性剤が使用される用途に対していずれも使用可能であるが、通常の合成界面活性剤とは異なり、天然の米糠タンパクから誘導して得られるものであるため、皮膚や粘膜への刺激がきわめて少なく、作用が非常に穏やかである。また、皮膚や毛髪と同じペプチド成分を含むため、皮膚や毛髪に対しても穏やかに作用し、皮膚や毛髪に損傷を与えることなく優れた洗浄効果を発揮する。

【0013】さらに、上記一般式(1)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩は、米糠タンパクから誘導されるペプチド成分と油脂成分から構成されており、その米糠タンパクから誘導されるペプチド成分中のアミノ基やカルボキシル基、さらには各種アミノ酸の側鎖の作用によって毛髪に吸着するので、毛髪に必要なペプチド成分と油脂成分とを同時に供給することができる。

【0014】上記のように、この一般式(1)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩は、優れた界面活性を有する上に、ペプチド成分に由来する皮膚や毛髪の保護と損傷した毛髪を再生する作用を有し、かつ油脂成分に由来する艶や光沢の付与、毛髪の櫛通り性の改善などに対して優れた効果を発揮するので、たとえばシャンプー、ヘアーリンス、スタイリングフォーム、ヘアーコンディショナー、ヘアーパック、ヘアーリキッド、ヘアートニック、パーマメントウェーブ用剤などの各種毛髪化粧品に、毛髪の保護、コンディショニン

グ、栄養補給の目的で配合され、その優れた効果を発揮することができる。

【0015】また、皮膚や粘膜への刺激が少なく、かつ米糠タンパクが皮膚に対して良好な親和性を有することから、皮膚に対する油脂分の親和性も良くなり、作用の強い界面活性剤などによる皮膚の油脂分のとれすぎを防ぎ、皮膚に潤いを与え、皮膚を保護し、乾燥を防ぐので、たとえばクレンジングローション、シェービングローション、ボディーシャンプー、シェービングクリームなどの皮膚化粧品に配合され、優れた効果を発揮する。

【0016】さらに、上記一般式(1)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩の原料である米糠タンパクは、表1に示すように、その構成アミノ酸中のグルタミン酸量やアスパラギン酸量が多いので、上記一般式(1)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩は、コラーゲンなどの動物性のタンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩より、むしろ強い洗浄力や乳化力を発揮する。また、保湿力なども、動物性タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩より優れていて、皮膚の感触を良好にする作用が優れている。

【0017】上記一般式(1)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩は、米糠タンパク誘導ペプチドを高級脂肪酸などでアシル化することによって得られるものであるが、その米糠タンパク誘導ペプチドは、米糠タンパクを酸、アルカリ、あるいはタンパク分解酵素などで加水分解することによって得られる。そして加水分解に際して、添加する酸、アルカリ、あるいは酵素の量、反応温度、反応時間などを適宜選択することによって、得られる米糠タンパク誘導ペプチドのnの値

30

40

50

を2~20、すなわち分子量を約200~2,000の好ましいものにすることができる。

【0018】この米糠タンパク誘導ペプチドの毛髪への吸着や皮膚に対する親和性は、その分子量による影響が大きく、平均分子量200より小さい場合は毛髪への吸着性や皮膚に対する親和性が小さく、平均分子量200~1,000のものが毛髪に吸着しやすく、皮膚に対する親和性も優れており、かつ水に溶けやすくて取り扱いが容易であり、平均分子量が2,000を超えると毛髪への吸着性や皮膚に対する親和性が小さくなり、かつ水に溶けにくくなって取り扱いにくくなる。

【0019】米糠より米糠タンパク誘導ペプチドを得るには、たとえば次の方法によって行われる。

#### 【0020】(1) 前処理

原料の米糠としては、広く市販されている乾燥脱脂米糠を用いるのが適している。もちろん、未脱脂のものを用いてもよいが、その際には脱脂操作を行なう必要があり、操作の容易さや資源の高度利用の面からみても、脱脂されたものを用いるのが好ましい。

【0021】まず、脱脂米糠は3~7%（重量%、濃度）に関しては以下においても同様である）の塩酸水溶液に懸濁させ、30~75℃で1~4時間攪拌してフィチンおよび可溶性糖質を抽出する。

【0022】ここで用いる塩酸の濃度は、上記の範囲外でも目的はある程度達し得るが、3%より低い場合は可溶性糖質の除去が充分でなく、最終段階にまで残って、褐変化の原因となり、7%より高くなると可溶性糖質の除去効果は上がるが、同時にタンパクも分解抽出されるため、得られるペプチドの収率が悪くなる。

#### 【0023】(2) 酵素加水分解

前処理した米糠は、水中に懸濁し、タンパク分解酵素を用いて加水分解する。酵素としては、たとえば、ペプシン、プロクターゼA、プロクターゼBなどの酸性タンパク分解酵素、パバイン、プロメライン、サーモライシン、トリプシン、プロナーゼ、キモトリプシンなどの中性ないしアルカリ性タンパク分解酵素が使用される。またスブチリシン、スラフィロコッカスプロテアーゼなどの菌産性の中性ないしアルカリ性タンパク分解酵素も使用できる。

【0024】加水分解時のpHは、ペプシンなどの酸性タンパク分解酵素の場合にはpH1~4の範囲、パバインその他の中性ないしアルカリ性タンパク分解酵素の場合には4~10の範囲に調整するのが好ましい。pHは一般に酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液、リン酸緩衝液などの緩衝液により、あるいは酸、アルカリなどの添加によって適切に調整するのが好ましい。加水分解時の反応温度は30~60℃が好ましく、反応時間としては一般に3~24時間が採用される。

【0025】酵素の使用量、反応温度、反応時間などにより加水分解物の分子量を200~4,000にコント

ロールできるが、目的とする分子量の米糠タンパク誘導ペプチドを得るためには、酵素使用量、反応温度、反応時間などの各条件について、得られた加水分解物の分子量分布をゲル濾過法により調べ、最適条件を決定するのが好ましい。

【0026】そして、酵素加水分解後は、70~80℃で30分~1時間攪拌を続け、酵素を失活させるのが好ましい。

#### 【0027】(3) 追分解

10 酵素失活後、加水分解液を濾過により分離し、アルカリまたは酸で追分解する。これは、一時的に溶解している高分子成分が、長期保存中に会合して不溶化するのを防ぐためでもあり、また、酵素加水分解液に少糖類が残存している場合には、これが分解されて単糖類となるため、次の透析による精製工程で、糖類を完全に除去できる効果も有する。

【0028】アルカリによる分解では、原料米糠に対し10~25%となるようにアルカリ剤を加え、1~2時間、60~70℃で加熱分解する。アルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどが用いられる。

【0029】また、酸分解の場合は、酵素加水分解液を塩酸または硫酸で5~15%の溶液とし、60~70℃で1~2時間加熱分解する。

【0030】いずれの加熱分解においても、酸、アルカリ溶液の濃度や分解時間を変えることによって、酵素加水分解で得られたペプチドの分子量をさらに200~2,000の任意の値にすることができる。

#### 【0031】(4) 精製

30 追分解液は濾過により不溶物を除去し、さらにpHを4付近にして残存しているフィチンなどを不溶化して濾過により除く。この溶液をアルカリ剤で中和し、ゲル濾過、イオン交換樹脂、限外濾過、透析、電気透析などにより精製を行なう。

【0032】一方、米糠タンパク誘導ペプチドをアシル化するための高級脂肪酸側成分としては、炭素数8~20のアルキル基または炭素数8~20のアルケニル基（上記アルキル基やアルケニル基は鎖状のものでもよいし、また分岐状のものでもよい）を有する高級脂肪酸が用いられるが、これらの具体例を挙げると、たとえばカプリリル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、イソパルミチン酸、イソミリスチン酸、イソステアリン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ミリストレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸などである。

【0033】そして、米糠タンパク誘導ペプチドをアシル化させる方法としては、最も一般的な方法として、シュotten-バウマン反応（Schotten-Baumann反応）を挙げることができる。

7

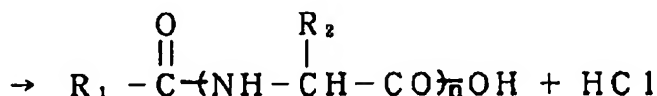
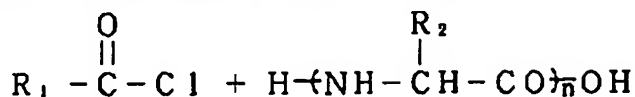
8

【0034】この反応は米糠タンパク誘導ペプチドの水溶液に、縮合させる高級脂肪酸の酸クロライド誘導体をpH8~10のアルカリ条件下に撹拌しながら加える反\*

\*応であり、この反応によれば次式に示すように、

【0035】

【化2】



【0036】塩酸が生成し、pHが低下するので、酸クロライドを加えながら、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリを加えてpH8~10に維持することが必要である。反応時間は1~6時間、反応温度は0~60℃、好ましくは20~50℃が採用される。

【0037】高級脂肪酸側成分としては、上記の酸クロライド以外にも、臭素(Br)、沃素(I)などの高級脂肪酸の酸ハライドが使用できる。ただし、酸クロライドが最も一般的である。

【0038】また、炭素数8~20の汎用されている脂肪酸では、上記酸ハライドによる方法以外に、150~200℃の高温、高圧下、米糠タンパク誘導ペプチドと高級脂肪酸またはそのメチルエステル、エチルエステルなどの低級アルコールエステルとを処理し、脱水縮合または脱アルコール縮合させる方法も採用できる。ただし、この方法は高温処理を要するため、生成物が着色し必ずしも好ましいとはいえない。

【0039】さらに、ペプチド合成に使用されている試薬を用い、高級脂肪酸をたとえばN-オキシコハク酸イミドエステル、N-フタルイミドエステルなどのカルボキシル基活性誘導体とした上で米糠タンパク誘導ペプチドと反応させる方法も採用できるが、コスト高になる上に、酸ハライドによる反応ほど反応性は高くない。

【0040】いずれにせよ、得られたアシル化物は、好ましくは塩酸、硫酸などの強酸の水溶液中に放出して遊離物を浮遊沈殿として採取し、これを水洗して精製した後、中和して塩の形にして、水またはアルコール、プロピレングリコールなどの溶剤に溶かして好ましい濃度(10~60%、特に20~40%)の溶液状にするか、あるいは乾燥して粉末状にして使用に供される。

【0041】上記一般式(I)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩は、従来の化粧品用配合剤に代えて、あるいは従来の化粧品配合剤と併用して、各種化粧品に配合される。

【0042】この一般式(I)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩が配合される化粧品としては、たとえば、シャンプー、ヘアーリンス、枝毛コート、パーマメントウェーブ用第1剤、パーマメントウェーブ用第2剤、ヘアークリーム、エアゾール型フォー

ム、ヘアーコンディショナー、セットローション、ヘアカラー、ヘアーブリーチ、ヘアトリートメント、ヘアトリートメントリンス、液体整髪料(ローション)、ヘアーバック、ヘアートニック、養毛・育毛剤などの毛髪化粧品、化粧水、アフターシェーブローション、シェービングフォーム、バニシングクリーム、クレンジングクリーム、エモリエントクリーム、コールドクリーム、モイスチャークリーム、ハンドクリーム、洗顔クリームなどの各種クリーム、脱毛剤、フェイスパック、乳液、ボディーシャンプー、各種石鹸、メークアップ用品、日焼け止め用品などの各種化粧品をあげることができる。

【0043】そして、一般式(I)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩を配合して化粧品を調整するには、該一般式(I)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩を固形分で、たとえばシャンプーやボディーシャンプーの場合は0.1~30%程度、その他の毛髪化粧品、皮膚化粧品には0.1~20%程度配合するのが好ましい。

【0044】また上記化粧品に、一般式(I)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩と併用して配合できる成分としては、たとえば、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸エタノールアミン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミンなどのアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレン(2EO)ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン(なお、EOはエチレンオキシドで、EOの前の数値はエチレンオキシドの付加モル数を示す)、ポリオキシエ

【0045】チレン(3EO)アルキル(炭素数11~15のいずれかまたは2種以上の混合物)エーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミンなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレン(3EO)トリデシルエーテル酢酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ヤシ油脂肪酸サルコシナトリウム、ラウロイルサルコシントリ

【0046】エタノールアミン、ラウロイルメチルーβ-アラニンナトリウム、ラウロイル-L-グルタミン酸

20

30

40

50

ナトリウム、ラウロイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、ヤシ油脂肪酸-L-グルタミン酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ラウロイルメチルタウリンナトリウムなどのN-アシルアミノ酸塩、エーテル硫酸アルカンスルホン酸ナトリウム、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム、ウン

【0047】デシノイルアミドエチルスルホコハク酸二ナトリウム、オクチルフェノキシエチルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸アミドスルホコハクサン二ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム、スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル（炭素数12~15）エーテルリン酸（8~10EO）、ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンセチルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハ

【0048】ク酸ラウリル二ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム、ラウリルスルホ酢酸ナトリウム、テトラデセンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ジポリオキシエチレンオレイルメチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化トリ（ポリオキシエチレン）ステアリルアンモニウム、塩化ポリオキシプロピレンメチルジエチル

【0049】アンモニウム、塩化ミリスチルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウムなどのカチオン性界面活性剤、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ウンデシルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインナトリウム、ウンデシル-N-ヒドロキシエチル-N-カルボキシメチルイミダゾリニウムベタイン、ステアリルジヒドロキシエチルベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油アルキ

【0050】ルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ヤシ油アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインナトリウム、ヤシ油アルキル-N-カルボキシエチルイミダゾリニウムナトリウムヒドロキシド、ヤシ油アルキル-N-カルボキシメチルイミダゾリニウムジナトリウムラウリル硫酸、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-アルギニンエチル・DL-ピロリドンカルボン酸塩な

【0051】どの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキル（炭素数12~14）エーテル（7EO）、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオレイン酸グリセリン、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンセチルステアリルジエーテル、ポリオキシエチ

レンソルビトール・ラノリン（40EO）、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエ

【0052】チレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンデシルテトラデシルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシプロピレンステアリルエーテルなどのノニオン性界面活性剤、カチオン化セルロース、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、ポリ（塩化ジアリルジメチルアンモニウム）ポリビニルピリジン、ポリエチレンイミンなどのカチオン性ポリマー、両性ポリマー、アニオン性ポリ

【0053】マーなどの合成ポリマー、イソステアリン酸ジエタノールアミド、ウンデシル酸モノエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、牛脂脂肪酸モノエタノールアミド、硬化牛脂脂肪酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ステアリン酸モノエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸エタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸イソプロパノールアミド、ラウリ

【0054】ン酸エタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ラノリン脂肪酸ジエタノールアミドなどの増粘剤、ワックス、パラフィン、脂肪酸エステル、グリセライド、動植物油などの油脂類、動植物抽出物、ポリサッカライドまたはその誘導体、鎖状または環状メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンポリエチレングリコール共重合体、ジメチルポリシロキサンポリプロピレン共重合体、アミノ変性シリコンオイル、第4級アンモニウム変

【0055】性シリコンオイルなどのシリコンオイル、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコールなどの湿潤剤、エタノール、メタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール類、L-アスパラギン酸、L-アスパラギン酸ナトリウム、DL-アラニン、L-アルギニン、グリシン、L-グルタミン酸、L-システイン、L-スレオニンなどのアミノ酸などを挙げることができる。

【0056】

【実施例】つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例に先立ち、米糠タンパク誘導ペプチドの製造例を参考例として示す。

【0057】参考例1

3.5%塩酸水溶液6リットルに脱脂米糠1kgを加えて懸濁させ、65℃の湯浴上で3時間攪拌を続けて、可溶性糖質やフィチンを抽出した後、テトロン（登録商標）布で濾過し、残渣を50℃のイオン交換水3リットルで洗浄し、再度テトロン（登録商標）布で濾過した。

【0058】上記のようにして、脱脂米糠中より可溶性



11

糖質やフィチンを除去した後、不溶部分、つまり上記濾過後の残渣を5リットルのイオン交換水に加えて懸濁させ、攪拌しながら20%水酸化ナトリウム水溶液でpH 8.5にし、この懸濁液にビオブラーゼ原末〔長瀬産業(株)製のタンパク分解酵素、46万単位〕1.4gを加え、45℃で湯浴上で3時間攪拌を続けて加水分解を行なった。加水分解後、湯浴温度を85℃にして30分間攪拌を続けて、ビオブラーゼを失活させた。

【0059】加水分解液をNo. 2濾紙〔東洋濾紙(株)製の濾紙No. 2〕で濾過し、残渣を40℃のイオン交換水溶液2リットルで洗浄し、濾液と洗浄液を合一した後、水酸化ナトリウム120gを加え、65℃の湯浴上で3時間攪拌して加熱分解した。

【0060】放冷後、濃度35%の過酸化水素水40mlを加え、12時間放置して脱色した。分解されなかった不溶物はNo. 2濾紙で濾過して除去し、濾液を6N塩酸によりpH4にして不溶物を沈殿させた。この不溶物もNo. 2濾紙で濾過して除去し、濾液を20%水酸化ナトリウム水溶液でpH7に中和した後、下記に示す電気透析設備によって電気透析を行った。

【0061】

型式：DO-cb型〔帝人エンジニアリング(株)製〕  
膜名称：セレミオンCMVおよびセレジオンAMV〔いずれも旭硝子(株)製の電気透析膜の商品名〕

膜寸法：18×12cm

組入膜数：10対

電圧：30V

陽・陰極液：5%硫酸ナトリウム水溶液2リットル

【0062】膜間被濃縮循環液としては、初期濃度3%の食塩水2リットルを用い、電気透析開始後2時間で電気伝導度を測定し、3ms/cm以下になったことを確認して電気透析を終了し、濾液を回収した。

【0063】濾液を減圧濃縮して濃度約25%の溶液にし、20%水酸化ナトリウム水溶液でpHを6.5に調整後、No. 5濾紙〔東洋濾紙(株)製〕で濾過し、さらに膜孔0.45μmのメンブランフィルターを用いて除菌濾過し、米糠タンパク誘導ペプチドの25%水溶液を700g得た。

【0064】この米糠タンパク誘導ペプチド水溶液を全窒素アナライザーで分析したところ、窒素量は2.603%であった。用いた原料の脱脂米糠の窒素量は4.268%であったので、全窒素量より求めた収率は42.69%であった。また、この米糠タンパク誘導ペプチド水溶液を下記の条件でゲル濾過分析したところ、得られた米糠タンパク誘導ペプチドの平均分子量は395であった。

【0065】ゲル濾過分析条件

カラム：直径×長さ=7.5mm×300mm

固定相：TSK gel G3000Pw〔東ソー(株)製〕

12

移動相：0.1%トリフルオロ酢酸含有45%アセトニトリル溶液

流量：0.3ml/分

検出器：UV検出器

検出波長：210nm

【0066】検量線用標準試料

アプロチニン：分子量 6500

α-MSH (黒色色素胞刺激ホルモン)：分子量 1655

ブラジキニン：分子量 1060

グルタチオン：分子量 307

【0067】参考例2

4リットルの3%塩酸水溶液に脱脂米糠700gを加えて懸濁させ、65℃の湯浴上で3時間攪拌を続けて、可溶性糖質やフィチンを抽出した後、テトロン(登録商標)布で濾過し、残渣を50℃のイオン交換水2リットルで洗浄し、再度、テトロン(登録商標)布で濾過した。濾過後の残渣を4リットルのイオン交換水に懸濁させ、攪拌しながら20%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH8.5にし、ビオブラーゼ原末〔長瀬産業(株)製のタンパク分解酵素、46万単位〕700mgを加えて、45℃の湯浴上で3時間攪拌を続けて加水分解を行った。加水分解後、湯浴を85℃に昇温し、30分間攪拌を続けて、酵素を失活させた。

【0068】加水分解液をNo. 2濾紙(前出)で濾過し、残渣を40℃のイオン交換水1.5リットルで洗浄し、濾液と洗浄液を合一して5リットルにした。この加水分解液に35%塩酸を溶液濃度が8%になるように加え、65℃の湯浴上で1時間攪拌して加熱分解した。この分解液をNo. 2濾紙(前出)で濾過し、濾液に水酸化ナトリウムをpHが10になるように加え、さらに濃度35%の過酸化水素水10mlを添加し12時間放置して溶液を脱色した。

【0069】上記水酸化ナトリウムの添加により生じた不溶物をNo. 2濾紙(前出)で濾過して除去し、濾液を塩酸でpH7にした。この中和物を参考例1と同じ条件で電気透析し、電気透析終了後、活性炭10gを加えて脱臭した。濾過により活性炭を除去した後、濾液を減圧濃縮し、0.45μmのメンブランフィルターを用いて除菌濾過し、米糠タンパク誘導ペプチドの25%水溶液530gを得た。

【0070】得られた米糠タンパク誘導ペプチドの窒素分析値は2.698%で、全窒素量より求めた収率は48.08%であった。また、実施例1と同じ条件でゲル濾過分析を行ったところ、得られた米糠タンパク誘導ペプチドの平均分子量は878であった。

50 【0071】実施例1

参考例1で得られた米糠タンパク誘導ペプチドの25%水溶液200gに40℃恒温下攪拌しながらヤシ脂肪酸(炭素数8~18の混合脂肪酸)クロライド25g(米糠タンパク誘導ペプチドの1.2当量)を2時間かけて滴下した。その間、20%水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下して反応液のpHを9.0に維持した。40℃で1時間攪拌した後、温度を50℃に上げ、1時間攪拌して反応を終了した。

【0072】反応混合物を5%硫酸水溶液1リットル中に放出し、生成したアシル化物を遊離の形(ペプチドのカルボン酸が塩でない-COOHの形)で浮遊させて分離し、水洗した後、20%水酸化カリウム水溶液を加えて中和し、米糠タンパク誘導ペプチドとヤシ脂肪酸との縮合物のカリウム塩の30%水溶液180gを得た。収率は75.7%であった。

【0073】なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行なった。

【0074】得られた生成物の30%水溶液について、ファン・スレーク(Van Slake)法によりアミノ態窒素量を測定したところ0.102mg/gであった。原料として用いた米糠タンパク誘導ペプチドの25%水溶液はアミノ態窒素が6.225mg/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

【0075】ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに6N塩酸を加え、窒素ガスで置換後、試験管を封管し、110℃で24時間加水分解を行なった。開封し、減圧濃縮により塩酸を除去した後、水とエーテルを加え分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行なった。

【0076】得られた水層を試料とし、このアミノ酸分析を行なったところ、原料として用いた米糠タンパク誘導ペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層は、常法に従ってN-メチル-N-ニトロソ-p-トルエンスルホンアミドを用いてメチルエステル化した後、ガスクロマトグラフィーを行なったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のヤシ脂肪酸のメチルエステル化物と同じものであることが判明した。

【0077】以上の結果から、生成物は原料として用いた米糠タンパク誘導ペプチドのアミノ基におけるヤシ脂肪酸の縮合物のカリウム塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を表2に、ガスクロマトグラフィーの結果を図1に示す。

【0078】ガスクロマトグラフィーの温度と昇温速度はチャートに記載の通りであり、ピークの数値は検出時間(分)を示す。これは以後の図2~図4においても同様である。なお、ここで、本実施例1および後記実施例2~4のガスクロマトグラフィーの分析条件をまとめて示すと次のとおりである。

【0079】カラム:DEGS(ジエチレングリコールサクシネート)+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(10:1)、内径3mm×長さ2m

キャリアーガス:窒素(50ml/分)

検出法:水素炎イオン化検出法

カラム温度:各図に示す。

#### 【0080】実施例2

参考例1で得られた米糠タンパク誘導ペプチドの25%水溶液200gを45℃恒温下攪拌しながらイソステアリン酸クロライド21.5g(米糠タンパク誘導ペプチドの0.8当量)を2時間かけて滴下した。その間、20%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えて反応液のpHを9に維持した。さらに45℃で1時間攪拌した後、温度を50℃に上げ、1時間攪拌を続けて反応を終了した。

【0081】反応混合物を5%硫酸水溶液1リットル中に放出し、生成したアシル化物を浮遊させて分離し、浮遊物を水洗した後、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールで中和し、エタノールを加えて、米糠タンパク誘導ペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩の25%エタノール水溶液190gを得た。エタノールの濃度は50%であり、収率は69.6%であった。

【0082】なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行なった。

【0083】得られた生成物の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールにより中和する前の浮遊物(乾燥残分48.2%)について、ファン・スレーク法によりアミノ態窒素を求めたところ0.212mg/gであった。なお、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールによる中和前のものについてアミノ態窒素の測定を行なったのは、中和後は2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールのアミノ基を測定してしまうため、アミノ態窒素の測定ができないからである。

【0084】原料として用いた米糠タンパク誘導ペプチドの25%水溶液のアミノ態窒素は6.225mg/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

【0085】ついで、実施例1と同様に生成物の少量を6N塩酸で加水分解し、水層とエーテル層に分離した。水層のアミノ酸分析を行なったところ、原料として用いた米糠タンパク誘導ペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。また、エーテル層をメチルエステル化したのち、ガスクロマトグラフィーを行なったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のイソステアリン酸のメチルエステル化物と同じものであることが判明した。

【0086】以上の結果から、生成物は原料として用いた米糠タンパク誘導ペプチドのアミノ基におけるイソス

テアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を表2に、ガスクロマトグラフィーの結果を図2に示す。

#### 【0087】実施例3

参考例2で得られた米糠タンパク誘導ペプチドの25%水溶液200gに45℃恒温下攪拌しながらミリスチン酸クロライド11g(米糠タンパク誘導ペプチドの1.1当量)を1時間かけて滴下した。その間20%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えて反応液のpHを9に維持した。さらに45℃で1時間攪拌したのち、温度を50℃に上げ、1時間攪拌を続けて反応を終了した。

【0088】反応混合物を5%硫酸水溶液1リットル中に放出し、生成したアシル化物を浮遊させて分離し、浮遊物を水洗した後、20%水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和し、米糠タンパク誘導ペプチドのミリスチン酸縮合物のナトリウム塩の30%水溶液155gを得た。収率は78.3%であった。

【0089】なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行なった。

【0090】得られた生成物の30%水溶液について、ファン・スレーク法によりアミノ態窒素を求めたところ0.133mg/gであった。原料として用いた米糠タンパク誘導ペプチドの25%水溶液はアミノ態窒素が2.823mg/gであり、生成物において約95%のアミノ基がアシル化されていることが判明した。

【0091】ついで、実施例1と同様に生成物の少量を6N塩酸で加水分解し、水層とエーテル層に分離し抽出を行なった。水層のアミノ酸分析を行なったところ、原料として用いた米糠タンパク誘導ペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。また、エーテル層をメチルエステル化した後、ガスクロマトグラフィーを行なったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のミリスチン酸のメチルエステル化物と同じものであることが判明した。

【0092】以上の結果から、生成物は原料として用いた米糠タンパク誘導ペプチドのアミノ基におけるミリスチン酸縮合物のナトリウム塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を表3に、ガスクロマトグラフィーの結果を図3に示す。

#### 【0093】実施例4

実施例3におけるミリスチン酸クロライドに代えてウンデシレン酸クロライド9g(米糠タンパク誘導ペプチドの1.1当量)を用い、20%水酸化ナトリウムに代えてトリエタノールアミンを用いたほかは実施例3と同様にして、米糠タンパク誘導ペプチドのウンデシレン酸縮

合物のトリエタノールアミン塩の30%水溶液132gを得た。収率は68.7%であった。

【0094】なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行なった。

【0095】得られた生成物のトリエタノールアミンにより中和する前の浮遊物(乾燥残分37.3%)について、ファン・スレーク法によりアミノ態窒素を求めたところ0.628mg/gであった。原料として用いた米糠タンパク誘導ペプチドの25%水溶液はアミノ態窒素が2.823mg/gであり、生成物において約85%のアミノ基がアシル化されていることが判明した。

【0096】なお、トリエタノールアミンにより中和する前のものについてアミノ態窒素の測定を行ったのは、中和後はトリエタノールアミンのアミノ基を測定してしまうためである。

【0097】ついで、実施例1と同様に生成物の少量を6N塩酸で加水分解し、水層とエーテル層に分離し抽出を行なった。水層のアミノ酸分析を行なったところ、原料として用いた米糠タンパク誘導ペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。また、エーテル層をメチルエステル化した後、ガスクロマトグラフィーを行なったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のウンデシレン酸のメチルエステル化物と同じものであることが判明した。

【0098】以上の結果から、生成物は原料として用いた米糠タンパク誘導ペプチドのアミノ基におけるウンデシレン酸縮合物のトリエタノールアミン塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を表3に、ガスクロマトグラフィーの結果を図4に示す。

【0099】前記したように、表2に実施例1の米糠タンパク誘導ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のカリウム塩のアミノ酸分析の結果、実施例2の米糠タンパク誘導ペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩のアミノ酸分析の結果およびそれらの原料として用いた参考例1の米糠タンパク誘導ペプチドのアミノ酸分析の結果を示す。

【0100】また、表3に実施例3の米糠タンパク誘導ペプチドのミリスチン酸縮合物のナトリウム塩のアミノ酸分析の結果、実施例4の米糠タンパク誘導ペプチドのウンデシレン酸縮合物のトリエタノールアミン塩のアミノ酸分析の結果およびそれらの原料として用いた参考例2の米糠タンパク誘導ペプチドのアミノ酸分析の結果を示す。

【0101】

【表2】

含有アミノ酸			
	実施例1	実施例2	参考例1
アラニン	12.4	12.6	12.5
グリシン	11.4	11.5	11.6
バリン	8.2	8.1	7.8
ロイシン	8.4	8.4	7.9
イソロイシン	2.4	2.5	2.3
プロリン	3.9	4.0	4.2
フェニルアラニン	2.9	2.5	2.4
チロシン	0.0	0.0	0.0
セリン	5.3	5.1	4.9
トレオニン	3.5	3.5	3.7
メチオニン	2.1	2.1	2.3
アルギニン	1.5	1.5	1.5
ヒスチジン	4.0	4.0	4.1
リシン	4.2	4.3	4.8
アスパラギン酸	13.0	13.1	12.9
グルタミン酸	15.9	15.8	15.8
ハーフシスチン	0.0	0.0	0.7
システイン酸	0.9	1.0	0.6
合 計	100.0	100.0	100.0

【0102】

【表3】

含有アミノ酸			
	実施例3	実施例4	参考例2
アラニン	11.7	11.7	11.8
グリシン	9.9	9.9	10.0
バリン	7.8	7.3	7.1
ロイシン	6.1	6.0	5.9
イソロイシン	1.6	1.6	1.5
プロリン	7.8	7.9	8.0
フェニルアラニン	0.4	0.5	0.5
チロシン	0.0	0.0	0.0
セリン	6.3	6.3	6.4
トレオニン	5.1	5.4	5.3
メチオニン	0.9	0.8	0.9
アルギニン	5.8	5.5	5.9
ヒスチジン	1.5	1.6	1.5
リシン	3.9	4.1	4.1
アスパラギン酸	13.8	13.7	13.6
グルタミン酸	16.5	16.6	16.5
ハーフシスチン	0.0	0.0	0.0
システイン酸	0.9	1.1	1.0
合 計	100.0	100.0	100.0

【0103】つぎに、本発明の応用例について説明する。

#### 【0104】応用例1

実施例1で得られた米糠タンパク誘導ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のカリウム塩を用いて表4に示すボディシャンプー（実施品1）を調製した。また、比較対照のため、該実施例1の米糠タンパク誘導ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のカリウム塩の代わりにコラーゲン誘導ペプチドのヤシ油脂肪酸のカリウム塩〔成和化成社製のプロモイスECP（商品名）〕を含むボディシャンプー（比較品1）およびラウリル硫酸ナトリウムを含むボディシャンプー（比較品2）を調製し、それぞれのシャ

ンプーを用いた場合の、洗浄時の泡立ちやすさ、泡のきめ細かさ、泡のやわらかさ、洗浄力、すすぎ時の泡切れの良さ、および洗浄後の皮膚の感触の良さについて調べた。

【0105】なお、各物質名の後にカッコ（括弧）内に成分濃度を付記していないものは、純分換算した配合量である。また、各成分の配合量はいずれも重量%によるものである。そして、これらは以下の応用例においても同様である。

#### 【0106】

#### 【表4】

	実施品1	比較品1	比較品2
米糠タンパク誘導ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のカリウム塩(30%)	12.0	—	—
コラーゲン誘導ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のカリウム塩(36%)	—	10.0	—
ラウリル硫酸ナトリウム(30%)	—	—	12.0
ミリスチン酸	2.0	2.0	2.0
水酸化カリウム	0.3	0.3	0.3
2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール	1.5	1.5	1.5
濃グリセリン	2.0	2.0	2.0
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3.0	3.0	3.0
モノステアリン酸ポリエチレングリコール(140EO)	0.3	0.3	0.3
ヤシ油カリ石鹸	25.0	25.0	25.0
ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	4.5	4.5	4.5
ソルビトール	3.0	3.0	3.0
EDTA・2Na	0.1	0.1	0.1
バラオキシ安息香酸エステル・フェノキシエタノール混合物〔成和化成社製のセイセプト(商品名)〕	0.5	0.5	0.5
香料	適量	適量	適量
滅菌イオン交換水	計100とする	計100とする	計100とする

【0107】上記実施品1および比較品1～2のボディ  
ーシャンプーをそれぞれ10人のパネラー(男性5人、  
女性5人)に使用させ、上記項目について評価させた。 30  
評価基準は、最も良いもの〔2点〕、次に良いもの〔1\*  
\*点〕、悪いもの〔0点〕で、結果を表5に10人の平均  
値で示す。 【0108】  
【表5】

	実施品1	比較品1	比較品2
洗浄時の			
泡立ちやすさ	0.7	1.1	1.2
泡のきめ細かさ	2.0	1.0	0.0
泡のやわらかさ	1.8	1.2	0.0
洗浄力	1.3	0.8	1.1
すすぎ時の			
泡切れの良さ	1.4	1.1	0.5
洗浄後の			
肌の感触	2.0	1.0	0.0

【0109】表5に示すように、実施品1のボディ  
ーシャンプーは、泡立ちの点では比較品1～2のボディ  
ーシャンプーより少し劣っていたが、泡のきめ細かさや泡の  
なめらかさ、泡切れの良さ、洗浄後の肌の感触に関して  
50 比較品1～2のボディシャンプーより優れてい  
た。特に、使用後の肌の感触に関しては、パネラー全員  
が、実施品1のボディシャンプーは肌になめらかな感  
触が残るという評価であり、コラーゲン誘導ペプチドの

23

アシル化物のカリウム塩を用いた比較品1のボディシャンプーよりも、皮膚に対する収着性がよく、優れた感触を与えるという評価であった。

#### 【0110】応用例2

実施例2で得られた米糠タンパク誘導ペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩を配合した下記組成のヘアーリンス\*

米糠タンパク誘導ペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩 (25%エタノール水溶液)	1. 5
塩化ジステアリルジメチルアンモニウム (73%)	0. 6
環状シリコーン〔デカメチルシクロペンタンシロキサン、トーレスシリコーン社製のSH245 (商品名)〕	1. 0
ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド	3. 0
エチレングリコールジステアレート	4. 0
ジグリセリンモノステアレート	1. 5
ポリオキシエチレン (120EO) メチルグルコースジオレート〔アマコール社製のDOE-120 (商品名)〕	1. 5
セタノール	7. 0
1, 3-ブチレングリコール	3. 0
パラヒドロキシ安息香酸エステル・フェノキシエタノール混合物〔成和化成社製のセイセプト (商品名)〕	0. 5
クエン酸	pH5. 0にする
香料	適量
滅菌イオン交換水	計100. 0にする

【0112】上記実施品2および比較品3のヘアーリンスを5倍に希釈して、それぞれ市販のシャンプーで洗浄後の毛髪に使用し、使用後の毛髪の艶、しなやかさ、櫛通り性について、10人の女性パネラーに比較させた。その結果を表6に示す。なお、結果は、実施品2の方が※

24

\* (実施品2) を調製した。また、比較対照のため、該実施例2の米糠タンパク誘導ペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩を含まず、他は実施品2と同じ組成のヘアーリンス (比較品3) を調製した。

#### 【0111】

※良いと答えた人数、比較品3の方が良いと答えた人数、どちらとも言えないと答えた人数で示す。

#### 【0113】

【表6】

	実施品2の方が 良いと答えた人 数	比較品3の方が 良いと答えた人 数	どちらとも言 えないと答えた人 数
毛髪の 艶	8	0	2
しなやかさ	6	1	3
くし通り性	6	1	3

【0114】表6に示すように、実施品2のヘアーリンスは、使用後の毛髪の艶、しなやかさ、櫛通り性のいずれにおいても、比較品3のヘアーリンスより優れていた。

#### 【0115】応用例3

実施例3で得られた米糠タンパク誘導ペプチドのミリスチン酸縮合物のナトリウム塩を配合した表7のシャンプー

ー (実施品3) を調製した。また、比較対照のため、該実施例3の米糠タンパク誘導ペプチドのミリスチン酸縮合物のナトリウム塩の代わりにコラーゲン誘導ペプチドのミリスチン酸縮合物のナトリウム塩を含むシャンプー (比較品4) およびラウルリエーテル硫酸ナトリウムを含むシャンプー (比較品5) を調製し、洗髪時の泡立ちやすさ、泡のきめ細かさ、櫛通りの軽さ、および洗髪後

の毛髪のまとまりやすさ、潤い、艶、櫛通り性について \* 【0116】  
調べた。 \* 【表7】

	実施品3	比較品4	比較品5
米糠タンパク誘導ペプチドのミリスチン酸縮合物のナトリウム塩 (30%)	12.0	—	—
コラーゲン誘導ペプチドのミリスチン酸縮合物のナトリウム塩 (成和化成社製のプロモイスEMS (商品名)、30%)	—	12.0	—
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム (30%)	—	—	12.0
ヤシ脂肪酸アミドプロピルベタイン (30%)	20.0	20.0	20.0
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	3.0	3.0	3.0
カチオン化セルロース	0.4	0.4	0.4
エチレングリコールモノステアレート	0.5	0.5	0.5
バラオキシ安息香酸エステル・フェノキシエタノール混合物 (成和化成社製のセイセプト (商品名))	0.5	0.5	0.5
香料	適量	適量	適量
クエン酸	pH6とする	pH6とする	pH6とする
滅菌イオン交換水	計100とする	計100とする	計100とする

【0117】上記実施品3および比較品4～5のシャンプーをそれぞれ2gずつ用い、重さ1gで長さ15cmの毛束を洗浄した。この洗浄を10回繰り返し、前記各項目について、10人の女性パネラーに応用例1と同様※30

※の評価基準で評価させた。その結果を表8に示す。

【0118】

【表8】

	実施品3	比較品4	比較品5
洗髪時の			
泡立ちやすさ	0.6	1.1	1.3
泡のきめ細かさ	2.0	1.0	0.0
櫛通りの軽さ	1.7	1.3	0.0
洗髪後の毛髪の			
まとまりやすさ	1.5	1.2	0.3
潤い	2.0	1.0	0.0
艶	2.0	1.0	0.0
櫛通り性	1.6	1.4	0.0

【0119】表8に示すように、実施品3のシャンプーは、洗髪時の泡立ちやすさに関しては比較品4～5のシャンプーに比べて少し劣っていたが、泡のきめ細かさ、櫛通りの軽さとも比較品4～5のシャンプーより良好であり、また、10回の洗髪を繰り返した後も、毛髪がまとまりやすく、毛髪に潤い、艶を与え、櫛通り性も良好

であった。上記のように、実施品3のシャンプーは、コラーゲン誘導ペプチドのアシル化物の塩を用いた比較品4のシャンプーより洗髪後の毛髪に潤い、艶を付与する性質が優れており、米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩が毛髪への収着性が良好であることを示していた。



## 【0120】応用例4

実施例4で得られた米糠タンパク誘導ペプチドのウンデシレン酸縮合物のトリエタノールアミン塩を配合した下記組成のパーマネントウェーブ第1剤（実施品4）を調製した。また、比較対照のため、該実施例4の米糠タン\*

\*バク誘導ペプチドのウンデシレン酸縮合物のトリエタノールアミン塩を含まず、他は実施品4と同組成のパーマネントウェーブ第1剤（比較品6）を調製した。

## 【0121】

米糠タンパク誘導ペプチドのウンデシレン酸縮合物	4.0
のトリエタノールアミン塩（30%）	
塩化ベンザルコニウム溶液（50%）	1.0
チオグリコール酸アンモニウム（50%）	12.0
モノエタノールアミン	0.7
ポリオキシエチレンラウリルエーテル混合物〔10モル25%、15モル50%、25モル25%〕〔成和化成社製のアヤコールPL-50（商品名）〕	1.0
アンモニア水（25%）	0.7
EDTA・2Na	0.1
香料	適量
滅菌イオン交換水	計100.0とする

【0122】つぎに、試験用の毛束として長さ1gで長さ15cmの毛束を用い、第2剤には6%臭素酸ナトリウム水溶液を用いて、上記毛束に実施品4および比較品6のパーマネントウェーブ用第1剤によりそれぞれパーマネントウェーブ処理を3回施した。処理後の毛髪について、10人の女性パネラーに、毛髪のしなやかさ、艶、セット力、セット持続性について下記の基準で5段階評価させた。

## 【0123】評価基準

非常に良い	5
良い	4

※ふつう	3
悪い	2
非常に悪い	1

【0124】また、パーマネントウェーブ処理後の毛髪を加水分解した後、アミノ酸分析を行ない、パーマネントウェーブ処理によって生じたシステイン酸量を定量した。システイン酸の生成量は、毛髪の損傷度を示すものであり、その生成量が多いほど毛髪の損傷が大きいとされる。それらの結果（平均値）を表9に示す。

## 【0125】

## 【表9】

	実施品4	比較品6
セット力	3.8	3.0
セット持続性	3.2	3.0
パーマネントウェーブ後の毛髪のしなやかさ	4.2	2.2
艶	4.4	1.6
毛髪中のシステイン酸量（ $\mu\text{mol/g}$ ）	40	59

【0126】表9に示すように、実施品4のパーマネントウェーブ用第1剤によりパーマネントウェーブ処理した場合は、比較品6のパーマネントウェーブ用第1剤によりパーマネントウェーブ処理した場合に比べて、いずれの評価値も高く、かつシステイン酸量も少なく、米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩は、パーマネントウェーブ処理による毛髪の損傷を押さえ、毛髪に良好な特性を付与することが明らかであった。

〔第1剤〕

## 【0127】応用例5

実施例1で得られた米糠タンパク誘導ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のカリウム塩を配合した下記組成の染毛剤（実施品5）を調製した。また、比較対照のため、該実施例1の米糠タンパク誘導ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のカリウム塩を含まず、他は実施品5と同じ組成の染毛剤（比較品7）を調製した。

## 【0128】

29	30
米糠タンパク誘導ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のナトリウム塩 (30%)	2.0
p-フェニレンジアミン	0.8
p-アミノフェノール	0.2
o-アミノフェノール	1.0
レゾルシン	1.6
イソプロパノール	10.0
プロピレングリコール	12.0
オレイン酸	20.0
ビス-2-ヒドロキシエチルソルビタンアミン	9.0
ヒドロキシエチルステアリルアミド	6.0
アンモニア水 (28%)	10.0
亜硫酸ナトリウム	0.5
EDTA・2Na	0.5
滅菌イオン交換水	計100.0とする

【0129】

〔第2剤〕

ステアリン酸	1.0
モノステアリン酸グリセリン	1.5
ポリオキシエチレンオレイルエーテル (20EO)	1.0
過酸化水素水 (35%)	15.5
滅菌イオン交換水	計100.0とする

【0130】上記実施品5および比較品7の染毛剤を用い、それぞれ重さ1gで長さ15cmの毛束を染毛した。染毛処理は、第1剤と第2剤とを同量ずつ混合し、その混合物を毛束に塗布した後、30分間放置し、その後、湯ですすぎ、ついで2%ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル水溶液で洗浄することによって行なった。染毛処理後、ドライヤーで毛束を乾燥した後、毛髪の均染性、潤い、艶および櫛通り性を10人のパネラー\*30

\* (男性4人、女性6人) に応用例4と同じ基準で5段階評価させた。また、上記染毛処理後の毛髪を加水分解した後、アミノ酸分析を行ない、染毛処理によって生じたシステイン酸を定量した。それらの結果 (平均値) を表10に示す。

【0131】

【表10】

	実施品5	比較品7
染毛後の毛髪の均染性	4.6	2.2
潤い	4.0	2.4
艶	4.5	2.0
櫛通り性	4.4	2.0
毛髪中のシステイン酸量 ( $\mu\text{mol/g}$ )	129	341

【0132】表10に示すように、実施品5の染毛剤は、染毛後の毛髪の状態がいずれの項目においても比較品7の染毛剤より評価値が高く、また毛髪中のシステイン酸量は、比較品7の染毛剤を用いた場合の約1/3であり、米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩が毛髪の損傷防止に有効であることを示していた。

【0133】応用例6

米糠タンパク誘導ペプチドのミリスチン酸縮合

実施例3で得られた米糠タンパク誘導ペプチドのミリスチン酸縮合物のナトリウム塩を配合した下記組成の洗顔クリーム (実施品6) を調製した。また、比較対照のため、該実施例3の米糠タンパク誘導ペプチドのミリスチン酸縮合物のナトリウム塩を含まず、他は実施品6と同じ組成の洗顔クリーム (比較品8) を調製した。

【0134】

12.0

31	32
物のナトリウム塩 (30%)	
ミリスチン酸	20.0
ラウリン酸	8.0
セタノール	4.0
カゼイン誘導ペプチド〔成和化成社製のプロモ イスマルク (商品名)、30%〕	5.0
ポリエチレングリコール-4000	4.0
モノステアリン酸ポリエチレングリコール (140EO)	3.0
グリセリン	5.0
水酸化ナトリウム	0.7
水酸化カリウム	4.7
EDTA・2Na	0.1
パラオキシ安息香酸ブチル	0.1
パラオキシ安息香酸メチル	0.1
滅菌イオン交換水	計100.0とする

【0135】上記実施品6および比較品8の洗顔クリームを10人の女性パネラーにそれぞれ使用させ、洗顔時の泡立ちの良さ、泡のきめ細かさ、泡のやわらかさ、すすぎ時の泡切れの良さ、洗顔後の肌の感触について比較評価させた。その結果を表11に示す。なお、結果は、\*

\*実施品6の方が良いと答えた人数、比較品8の方が良いと答えた人数、どちらとも言えないと答えた人数で示す。

【0136】

【表11】

	実施品6の方が 良いと答えた人 数	比較品8の方が 良いと答えた人 数	どちらとも言え ないと答えた人 数
洗顔時の 泡立ちの良さ	3	5	2
泡のきめ細かさ	8	0	2
泡のやわらかさ	8	0	2
すすぎ時の 泡切れの良さ	6	1	3
洗顔後の 肌の感触	9	0	1

【0137】表11に示すように、実施品6の洗顔クリームは、泡立ちに関しては比較品8の洗顔クリームに比べて少し劣っていたが、その他の項目については、比較品8の洗顔クリームより優れており、特に洗顔後の肌の感触に関しては、10人中9人が、肌にしっとりとした感じが残り、非常に良好であるという評価であった。

【0138】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の一般式(I)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩は、ペプチド末端のアミノ基のアシル化に基づく優れた界面活性性能を有し、しかも天然の米糠タンパクから誘導されたものであるため、合成界面活性剤に比べて皮膚や毛髪への刺激が少なく、また、皮膚や毛髪と同じ

ペプチド成分を含むため、皮膚や毛髪に対して穏やかに作用し、皮膚や毛髪に損傷を与えることなく優れた洗浄効果を発揮する。

【0139】また、上記一般式(I)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩は、米糠タンパクから誘導されるペプチド成分と油脂成分から構成されており、その米糠タンパクから誘導されるペプチド成分中のアミノ基やカルボキシル基、さらには各種アミノ酸の作用によって毛髪に吸着するので、毛髪に必要なペプチド成分と油脂成分を同時に供給することができる。

【0140】したがって、この一般式(I)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩は、前述したような優れた界面活性性能を有する上に、米糠タンパク

から誘導されるペプチド成分に由来する毛髪の保護と損傷した毛髪を再生する作用を有し、かつ油脂成分に由来する艶や光沢の付与、くし通り性の改善などに関して優れた効果を発揮するので、各種毛髪化粧品に毛髪の保護、コンディショニング、栄養補給の目的で配合され、優れた効果を発揮する配合剤となる。

【0141】さらに、上記一般式(1)で示される米糠タンパク誘導ペプチドのアシル化物の塩は、皮膚や粘膜への刺激が少なく、かつ米糠タンパク誘導ペプチドが皮膚に対して良好な親和性を有することから、皮膚に対する油脂分の親和性も良くなり、作用の強い界面活性剤などによる皮膚の油脂分の取れすぎを防ぎ、皮膚に潤いを与え、皮膚を保護し、乾燥を防ぐので、皮膚化粧品に対する優れた配合剤となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の米糠タンパク誘導ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のカリウム塩のヤシ油脂肪酸部分のメチルエステル化物と原料として用いたヤシ油脂肪酸のメチル

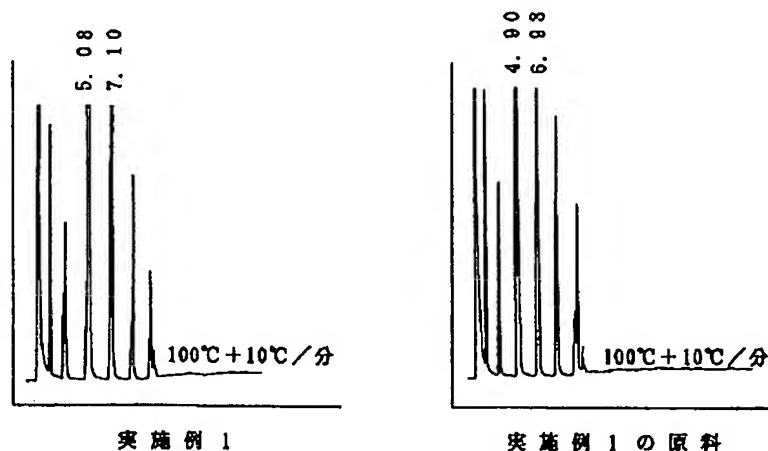
エステル化物のガスクロマトグラフィーの結果を示す図である。

【図2】実施例2の米糠タンパク誘導ペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩のイソステアリン酸部分のメチルエステル化物と原料として用いたイソステアリン酸のメチルエステル化物のガスクロマトグラフィーの結果を示す図である。

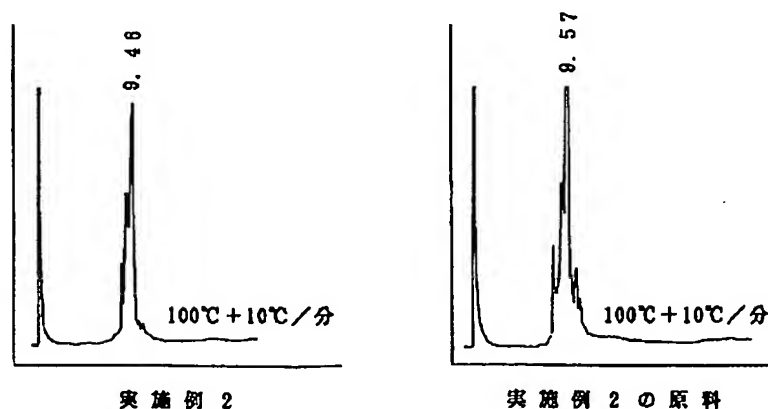
【図3】実施例3の米糠タンパク誘導ペプチドのミリスチン酸縮合物のナトリウム塩のミリスチン酸部分のメチルエステル化物と原料として用いたミリスチン酸のメチルエステル化物のガスクロマトグラフィーの結果を示す図である。

【図4】実施例4の米糠タンパク誘導ペプチドのウンデシレン酸縮合物のトリエタノールアミン塩のウンデシレン酸部分のメチルエステル化物と原料として用いたウンデシレン酸のメチルエステル化物のガスクロマトグラフィーの結果を示す図である。

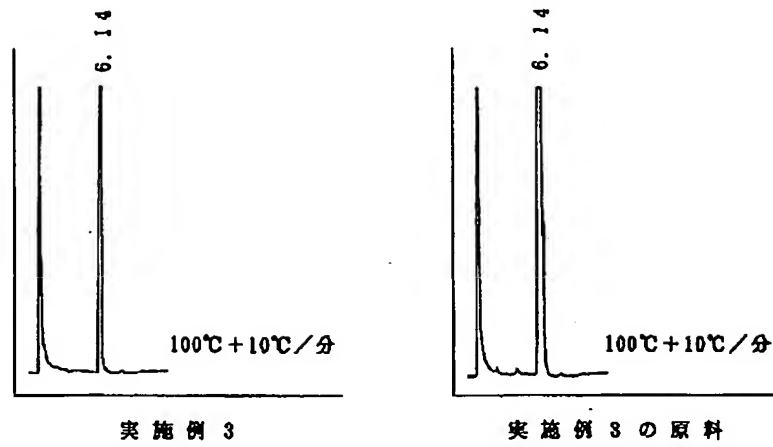
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

